

галлуазита, затем превращение антигорит \rightarrow форстерит+энстатит и, наконец, образование муллита – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Однако одновременное присутствие этих трех компонентов в превращающихся композициях не способствует образованию ни одной из вышеперечисленных фаз.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термического превращения определен в интервале температур 20-1000⁰С через каждые 100⁰С. Последовательное изучение процесса превращения смесей со сравнительно высоким содержанием антигорита и галлуазита показывает, что сначала исчезает галлуазитовая фаза (~550-600⁰С), а затем, при температуре приблизительно 700⁰С разрушается и структура антигорита с последующим переходом в другую фазу, хотя антигорит до ~800⁰С превращается в форстерит или ассоциацию форстерита – Mg_2SiO_4 и энстатита – $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ в индивидуальном виде и в присутствии других составляющих.

В результате термических превращений в природной системе галлуазит - антигорит - обсидиан были получены высокотемпературные теплоизоляционные материалы. Изучены их теплофизические и физико-механические свойства.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF/GAM-1-2011-2(4)-26/20/4.

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СЛОЖНЫХ

ОКСИДОВ $\text{La}_{1,875-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$

Гребенюков В.С.⁽¹⁾, Чупахина Т.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Известно, что монокристаллический образец $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ имеет «гигантское» значение диэлектрической проницаемости (ϵ) на уровне ~10⁶ [1]. Данный оксид имеет структуру типа K_2NiF_4 , являющуюся первым гомологом ряда Раддлсдена-Поппера, в которой ряды октаэдров BX_6 (В-d-элемент) чередуются со слоями АО (А-РЗЭ, ШЗЭ). Ln и Sr с координационным числом 9 входят в состав додекаэдра. По данным работ [2,3] имеет место корреляция между искажениями додекаэдров кос-

венно AO_9 и диэлектрическими свойствами оксидов такой структуры. В твердых растворах $\text{La}_{1,875-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ совместимость октаэдров NiO_6 (перовскитных блоков) и додекаэдров AO_9 , в которых по позициям А статистически распределены катионы La, Pr и Sr, характеризуется фактором толерантности $t = [(r_A + r_O)/2 + r_O]/(r_B + r_O)^{1/2}$, где r_A , r_O , r_B – эффективные ионные радиусы La, Pr, Sr, Ni и O. С увеличением содержания Pr^{3+} происходит закономерное уменьшение объема элементарной ячейки, связанное с замещением La^{3+} (ионный радиус по Шеннону $r(\text{La}^{3+}) = 1,216 \text{ \AA}$, $r(\text{Pr}^{3+}) = 1,179 \text{ \AA}$).

Оценка искажений структуры сделана на основе нормированных длин связей (отношение вычисленных длин связей к сумме эффективных ионных радиусов). Если это соотношение >1 , то имеет место удлинение связи, если <1 , то наблюдается ее сжатие. Среди пяти типов связей, определяющих регулярность октаэдров NiO_6 и додекаэдров $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sr})\text{-O}_9$ сжаты связи $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sr})\text{-O2(b)}$ и Ni-O1 ; связи $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sr})\text{-O2a}$ и Ni-O2 , наоборот, вытянуты. Увеличение содержания Pr не влияет на значение нормированной величины связи $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sr})\text{-O2(a)}$, но снижает напряженность связи Ni-O2 . Повышение нестабильности структуры, характеризующееся снижением величины фактора толерантности происходит за счет усиления сжатия связей $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sr})\text{-O2(b)}$ и Ni-O1 . По данным работ [2,3] величина измеряемой диэлектрической проницаемости уменьшается при сильном сжатии связей A-O1 и A-O2(b) по сравнению с теоретической. Связь A-O1 колеблется около единичного значения и не вносит вклад в искажения структуры. Руководствуясь методиками, предложенными в [3], можно сделать предположение о постепенном уменьшении диэлектрической проницаемости в ряду $\text{La}_{1,875-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,775$). Измерения диэлектрической постоянной образца с $x=0,2$, свидетельствуют о снижении ее значения на 3 порядка (до $\sim 10^3$), которое, тем не менее, по-прежнему достаточно велико. Корреляция между структурными искажениями и значениями ϵ является косвенным фактором, однако, с помощью различных катионных комбинаций катионов, занимающих позиции А в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 , можно синтезировать ряд соединений, в которых размеры координационных полиэдров будут сопоставимы с таковыми в $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$.

1. S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et.al //Appl. Phys.Lett., 2009. V. 94. P. 122903.

2. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. //Jurnal of Alloys and Compounds, 2011. V. 509. P. 1333.

3. J. Zagorac, S. Boscovic, B. Matovic, B. Babic-Stoji. //Science of Sintering, 2010. V. 42. P. 221.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № . 12-Y-3-1016.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА



Тарасова О.А., Сурат Л.Л., Тютюнник А.П., Леонидов И.И., Зубков В.Г.

Институт химии твердого тела УрО РАН

620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В последнее время возрос интерес к неорганическим соединениям допированным Eu^{3+} , вследствие возможности их применения в качестве материалов для создания люминофоров красного свечения. Существует ряд проблем, которые необходимо решить для создания эффективного люминофора, одна из них – синтез оптической матрицы. Германаты зарекомендовали себя как материалы, которые обладают термической и химической стойкостью и демонстрируют относительно низкую фононную энергию решетки.

Цель данной работы - создание эффективных люминофоров красного свечения на основе $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Синтез $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-1.0, 2.0$; $\Delta x = 0.1$) осуществлён с использованием твердофазной технологии и метода синтеза через жидкие прекурсоры с использованием ЭДТА. Конечная температура отжига для образцов, синтезированных по стандартной керамической технологии составила 1250°C , для образцов синтезированных через жидкие прекурсоры - 1100°C . По результатам РФА установлено, что полученные образцы однофазны обладают моноклинной структурой Пр.гр $P2_1/c$ ($Z=4$). Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности образцов, проведён энергодисперсионный анализ. Средний размер зерен для образца $\text{CaY}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного по стандартной керамической технологии и методом синтеза через жидкие прекурсоры, составил 3.2 мкм и 0.37мкм соответственно